

ガス浮遊熔解で作製した Ga_2O_3 系ガラスの光学特性

吉本幸平*, 江面嘉信*, 上田 基*, 水口雅史*

Optical properties of Ga_2O_3 -based glasses prepared by aerodynamic levitation

Kohei YOSHIMOTO*, Yoshinobu EZURA*, Motoi UEDA* and Masafumi MIZUGUCHI*

近年の光学設計の多様化に伴い、従来と異なる新しい光学特性を持った材料の実現が望まれている。特にガラスは光学的に高い品質を得ることが可能であるため、光学材料として広く利用されている。ガス浮遊熔解法は、一般的なるつぼ熔解では得られない新しいガラス組成を合成できる手法である。筆者らは、通常手法では全くガラスになりえない組成の一つである La_2O_3 - Ga_2O_3 系が本手法でガラス化することを見出し、その基本特性を明らかにした。このガラスは 1.9 を超える高い屈折率に加え、紫外～中赤外にわたる広い透過帯域など特異な光学特性を示すことが分かった。更に高屈折率成分である Nb_2O_5 , Ta_2O_5 を導入することで、既存の光学ガラスでは実現されていない高屈折率分散領域に新たな組成を見出した。屈折率分散特性における Nb_2O_5 , Ta_2O_5 の効果については、単一振動子モデルを用いて定量的に解析した。また、 Er^{3+} を発光中心として賦活することで、明瞭な中赤外発光を確認した。当ガラス組成では、 Er^{3+} を高濃度導入しても濃度消光の影響が小さいことがわかり、その発光メカニズムについて考察を行った。以上より、ガス浮遊熔解法で得られる Ga_2O_3 系ガラスは、光学材料として優れた基本組成となりうることが示唆される。

Aerodynamic levitation method is useful for vitrifying new materials with low glass-forming ability. In this study, we first report the optical properties of a simple La_2O_3 - Ga_2O_3 binary glass synthesized by this method. The sample exhibits high refractive index > 1.9 and optical transparency over a very wide wavelength range, from the ultraviolet to mid-infrared region. The Raman scattering spectrum shows a maximum phonon energy of approximately 650 cm^{-1} , one of the lowest reported values in oxide glasses. Next, in order to improve the optical properties, Nb_2O_5 and Ta_2O_5 were introduced into the La_2O_3 - Ga_2O_3 glass as the third element. As a result, excellent optical properties with high refractive index and lower wavelength dispersion were realized. The effects of the addition of Nb_2O_5 and Ta_2O_5 on the optical properties are discussed using a single oscillator model. Finally, the emission properties of Er^{3+} -doped La_2O_3 - Ga_2O_3 glasses with high doping concentrations were evaluated. The samples showed an intense emission at $2.7 \mu\text{m}$ without serious quenching even for high doping concentrations. These results suggest that the Ga_2O_3 -based glasses obtained in this study can be used as promising materials for optical applications.

Key words ガス浮遊熔解, 光学ガラス, 屈折率, 透過率, 発光特性
aerodynamic levitation, optical glass, refractive index, transmittance, emission property

1 はじめに

レンズなどの光学素子に使用される材料には、高い均質性、優れた透明性、多様な屈折率とその波長依存性（分散）などが要求される。ガラスは他の材料と比較して上記の面で優れており、光学材料として広く利用されている。ガラスの合成手法としては、るつぼ内で原料を高温で熔融し、融液を急冷してガラス化させる「熔融急冷法」が一般的である。しかし急冷中の結晶析出を防ぐには、 SiO_2 や B_2O_3 , P_2O_5 などの網目酸化物を多量に導入する必要がある。それ

が組成開発上の制約になる場合が多い。特に、高屈折率、低分散、高（広）透過率などを有する光学材料は、非常に高い需要があり実現が望まれているが、通常の熔融急冷法では、既存の領域から大きく逸脱した組成・物性を持つガラスを得ることは、非常に困難だといえる。

近年、ガス浮遊熔解法をガラス合成技術として利用し、網目酸化物を含まない超高屈折率、高透過率を持つガラス材料が報告されている^{1)~3)}。筆者らはガス浮遊熔解法を用いることで、 La_2O_3 - Ga_2O_3 の二成分系ガラス⁴⁾ と、更に第三成分を加えた三成分系ガラスの光学特性⁵⁾、及び発光特

* 研究開発本部 材料・要素技術研究所

性⁶⁾について評価した。本稿ではそれらの結果について紹介する。

2 ガス浮遊熔解法

Fig. 1 に本研究で実施したガス浮遊熔解の模式図を示す。ガス浮遊熔解法では、非接触状態を維持したまま融液を冷却・凝固させるため、容器-融液の固液界面で生じやすい不均一核生成を最大限抑制することができる。このため、本来結晶化しやすい組成であってもガラスを得ることが可能になる。加えて、容器由来の不純物汚染を原理的に回避できることや、容器を用いないため事実上熔解温度に制限がないこと等が特徴である。試料の大きさに制約はあるが、従来法では得ることができない新しい組成・機能を持ったガラスを合成することができるため、新規の材料探索などに有効である。

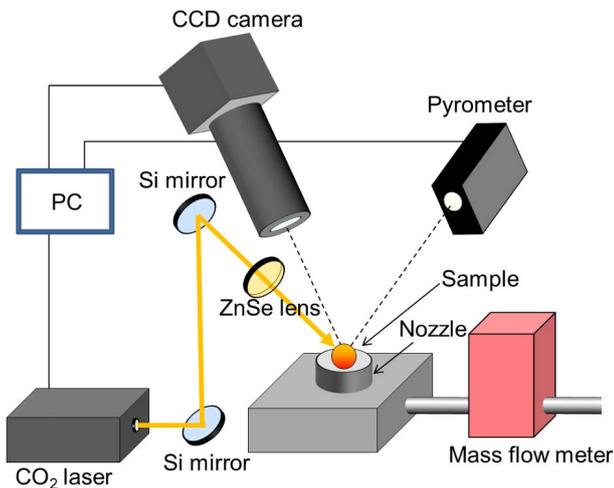


Fig. 1 ガス浮遊熔解の模式図

本研究におけるガラス合成手順・条件を以下に示す。まず原料を所定の比率で混合後、錠剤状に加圧成形し、大気中1200℃で6時間熱処理して焼結体を得た。次にノズルからガスを出して焼結体を浮上させたまま、CO₂レーザーで試料を加熱・熔解した。浮上用のガスには酸素を用いた。試料の温度・状態は放射温度計と CCD カメラでモニターした。試料が完全に融解したことを確認後、CO₂レーザーをオフにすることで融液を急冷してガラスを得た。得られたガラスは、ガラス転移温度付近で10分間アニールを行い、除歪した後に評価に使用した。

3 Ga₂O₃系ガラスの光学特性

(1) La₂O₃-Ga₂O₃ 二成分系

以降、ガラスの組成は全て mol% 単位で表記する。ガス浮遊熔解を適用した結果、 $x\text{La}_2\text{O}_3-(100-x)\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系では $x=25\sim55$ (ただし $x=40$ では結晶化した) においてガラス化を確認した。得られたガラスは無色透明、直径約 3 mm

の球形であった。Fig. 2 に 50La₂O₃-50Ga₂O₃ ガラスの紫外、赤外域での吸収端近傍の透過スペクトルを示す。透過率のカットオフ波長は紫外、赤外側でそれぞれ約 280 nm、約 8 μm であり、酸化ガラスとしては極めて広帯域にわたり光透過性を示した。紫外域の透過特性には、容器起因の不純物汚染が少ないことに加え、La₂O₃、Ga₂O₃ の固有吸収が Bi₂O₃ や PbO など屈折率が高い重金属酸化物と比べて短波長に位置していることが要因だと考えられる。

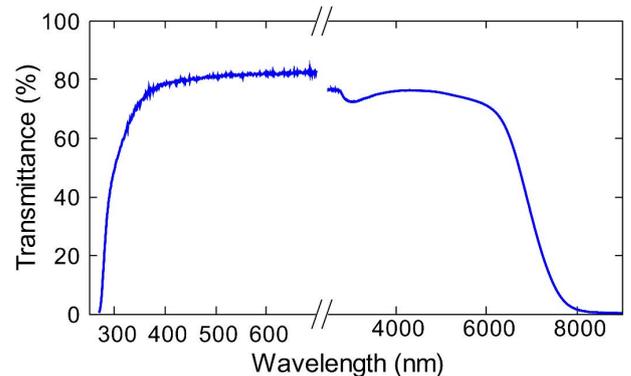


Fig. 2 50La₂O₃-50Ga₂O₃ ガラス (厚さ 1 mm) の光透過スペクトル。透過率値は表面反射による損失分を含む

赤外域における吸収端位置は、主にガラスの格子振動特性に依存する。Fig. 3 に 50La₂O₃-50Ga₂O₃ ガラスのラマン散乱スペクトルを示す。非架橋酸素を持った GaO₄ 四面体の伸縮振動⁷⁾ による 650 cm⁻¹ 付近のピークが最も高波数に確認された。SiO₂、B₂O₃、P₂O₅ など網目酸化物に分類される成分は、共有結合性が高く陽イオンと酸素間の結合強度が大きいため、いずれも 1000 cm⁻¹ 超の高いフォノンエネルギーを示す。このため多くの網目酸化物をベースとするガラスの赤外吸収端は 3~4 μm 付近に位置する。一方、Ga-O の結合強度は網目形成酸化物と比べて小さく、有効質量も比較的大きいため、フォノンエネルギーが小さく赤外吸収端が長波長に位置していると考えられる。

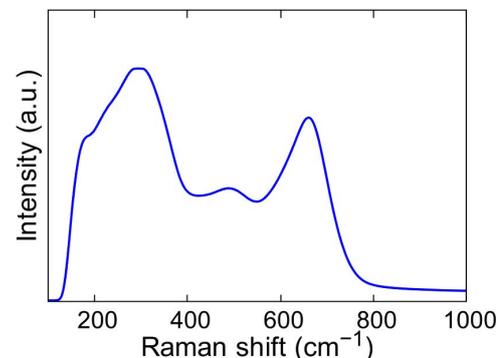


Fig. 3 50La₂O₃-50Ga₂O₃ ガラスのラマン散乱スペクトル

次に、La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスの屈折率・分散特性について説明する。屈折率はプリズムカップリング法によって測定した。50La₂O₃-50Ga₂O₃ ガラスにおける屈折率 n_d とアッペ数 $\nu_d = [(n_d - 1)/(n_F - n_C)]$ は、それぞれ 1.9537 ± 0.0003 ,

33.6±0.5であり、高い屈折率を有することが分かった。ここで、 n_d , n_F , n_C はそれぞれヘリウムの d 線 (587.562 nm), 水素の F 線 (486.133 nm), 水素の C 線 (656.273 nm) における屈折率である。さらに、以下の Lorentz-Lorenz 式から酸素の分極率 α_{O_2} を算出した。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\sum_i \alpha_i + \alpha_{O_2} N_{O_2} \right)$$

ここで、 M はガラスの平均分子量、 ρ はガラスの密度、 N_A はアボガドロ定数、 α_i はカチオンの分極率⁸⁾⁹⁾、 N_{O_2} は分子 1 mol あたりの酸素数である。50La₂O₃-50Ga₂O₃ ガラスにおける α_{O_2} は 2.36 Å³ と試算され、SiO₂ 系ガラスや B₂O₃ 系のガラス¹⁰⁾ と比べかなり大きい値であることがわかった。これは、当ガラスが非常にイオン結合性の高いガラスであることを意味しており、網目酸化物ベースのガラスとは分極特性も大きく異なっていることを示唆している。

(2) 成分添加による光学特性制御

前述のように、La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスはシンプルな組成でありながら、非常に特徴的な光学特性を示すことがわかった。しかし二成分系では得られる物性の幅は狭く、実用性については改良が必要である。そこで、第三成分を導入することで屈折率・分散特性の制御を試みた。まず 55La₂O₃-45Ga₂O₃ と 30La₂O₃-70Ga₂O₃ ガラスをベースとし、各種酸化物を La₂O₃ もしくは Ga₂O₃ と置換導入した際の n_d , v_d 変化を調査した。結果を Fig. 4 に示す。尚、置換時のカチオン量は一定とした。例えば Nb₂O₅ と WO₃ の場合、それぞれ 55La₂O₃-35Ga₂O₃-10Nb₂O₅, 55La₂O₃-35Ga₂O₃-10(WO₃)₂ の組成で導入した。置換量は (MgO)₂ のみ 5 mol%, その他は全て 10 mol% とした。網目酸化物である SiO₂, B₂O₃ では n_d は低下し、Nb₂O₅, Ta₂O₅, TiO₂, WO₃ 等の遷移金属酸化物は大きく n_d を上昇させた。本検討では、遷移金属酸化物の中でも v_d の低下量が小さい Nb₂O₅, Ta₂O₅ に着目した。以下、La₂O₃-Ga₂O₃ 系へ Nb₂O₅, Ta₂O₅ を導入した際の光学特性について報告する。

Fig. 5 にガス浮遊溶解法を用いた場合の La₂O₃-Ga₂O₃-M₂O₅ (M=Nb, Ta) 系のガラス形成範囲を示す。ガラス形成範囲は広い組成範囲に連続的に分布していることが分かった。M₂O₅ の添加効果を系統的に調べるため、以降では以下に示す 4 通りの組成系について評価した。

- 5LGN···50La₂O₃-(50-a)Ga₂O₃-aNb₂O₅ (a=0~30 mol%)
- 3LGN···30La₂O₃-(70-b)Ga₂O₃-bNb₂O₅ (b=0~70 mol%)
- 5LGT···50La₂O₃-(50-c)Ga₂O₃-cTa₂O₅ (c=0~30 mol%)
- 3LGT···30La₂O₃-(70-d)Ga₂O₃-dTa₂O₅ (d=0~60 mol%)

Fig. 6 に示差熱分析から求めた ΔT 値 (= $T_p - T_g$) の組成依存性を示す。ここで T_p は結晶化温度、 T_g はガラス転移

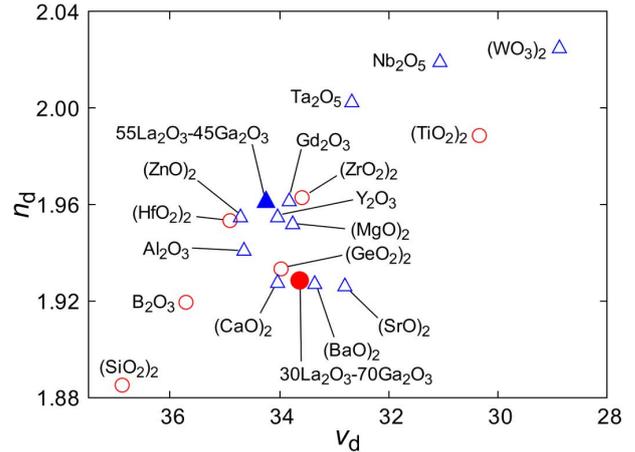


Fig. 4 La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスへの各種酸化物の置換効果. 青色, 赤色のプロットはそれぞれ 55La₂O₃-45Ga₂O₃, 30La₂O₃-70Ga₂O₃ からの置換を意味する. アルカリ土類, 希土類は La₂O₃ から, その他の成分は Ga₂O₃ から置換した

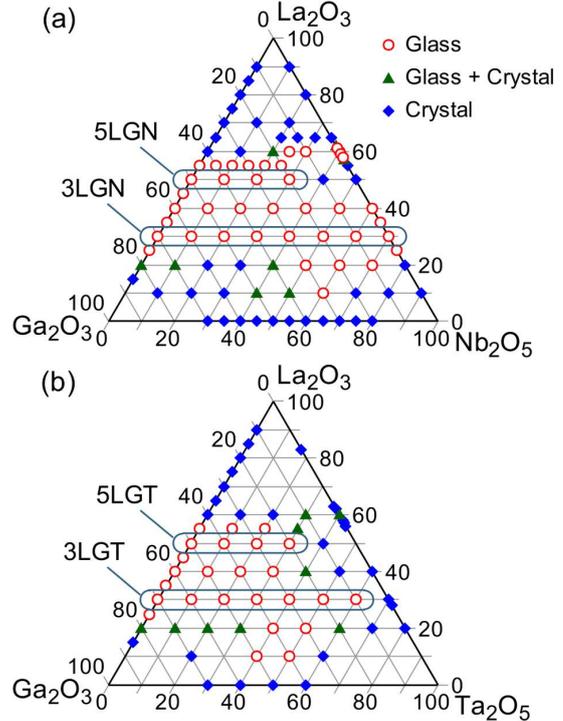


Fig. 5 (a) LGN 系, (b) LGT 系におけるガラス形成範囲

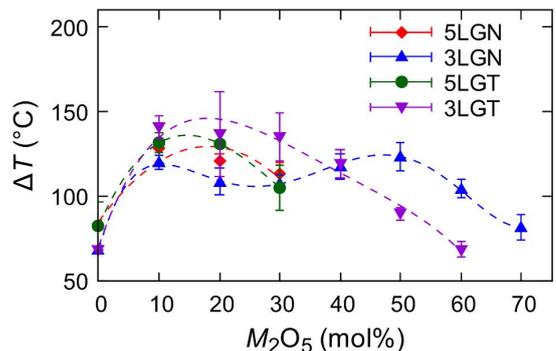


Fig. 6 LGN, LGT ガラスにおける ΔT 値の組成依存性

温度である。Δ*T* 値はガラスの熱的安定性の指標としてしばしば用いられる。Nb₂O₅、Ta₂O₅を一定量加えることで、La₂O₃-Ga₂O₃系よりもΔ*T* 値が大きく上昇することがわかった。すなわち、Nb₂O₅、Ta₂O₅の導入は、熱的安定化の観点からも有効であることが示唆される。

Fig. 7にガラスの*n_d*-*v_d*プロットを示す。いずれの系でも、M₂O₅の添加に伴い*n_d*は上昇し、*v_d*は低下した。Nb₂O₅のほうが添加量あたりの*n_d*上昇量は大きいのが、Ta₂O₅のほうが*n_d*上昇量に対する*v_d*の低下が抑えられていることがわかる。特にLGT系は、一般光学ガラス¹¹⁾と比べて高*n_d*、高*v_d*側に乖離した領域に位置していることがわかる。

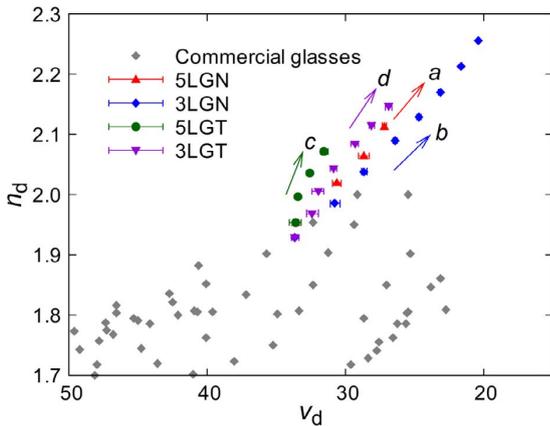


Fig. 7 LGN, LGT ガラスの *n_d*-*v_d* プロット (M₂O₅量は 10 mol% 間隔)。灰色のプロットは市販光学ガラス¹¹⁾を示す

屈折率特性の考察には、単一振動子近似のDrude-Voigtモデルを適用した。単一振動子近似のDrude-Voigtモデルでは、屈折率*n*と波長λの関係は以下で記述される¹²⁾。

$$\frac{1}{n^2 - 1} = \frac{\pi m c^2}{e^2 N f} \left(\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

ここで、*m*は電子の質量、*c*は光速、*e*は電荷素量、*N*は単位体積当たりの電子数、*f*は振動子強度、λ₀は固有共鳴波長である。Fig. 8にフィッティングにより求めたDrude-Voigtパラメータを示す。*Nf*値はTa₂O₅添加では上昇傾向を、Nb₂O₅添加では単調減少を示した。上式より、特定波長での屈折率は*Nf*とλ₀のみに依存するので、λ₀(つまり分散)が同じであれば*Nf*値が高いほど屈折率は高くなる。従ってFig. 8の結果は、Fig. 7におけるTa₂O₅の添加時の*n_d*-*v_d*変化を定量的に表しているといえる。更に*N*と*f*でそれぞれ傾向を見てみると、*f*においてはNb₂O₅、Ta₂O₅間で大きな傾向の違いはみられないが、*N*はTa₂O₅添加に伴い大きく増大することがわかる。これは振動に寄与する電子数密度がTa₂O₅添加により大きく増加することを意味しており、LGT系がLGN系よりも高*n_d*、高*v_d*側に位置している要因だと推測できる。一方、Nb₂O₅添加による屈折率上昇は主としてλ₀の短波長化に起因しているため、Ta₂O₅添加系と比べてアッペ数の低下が大きいと考えられる。

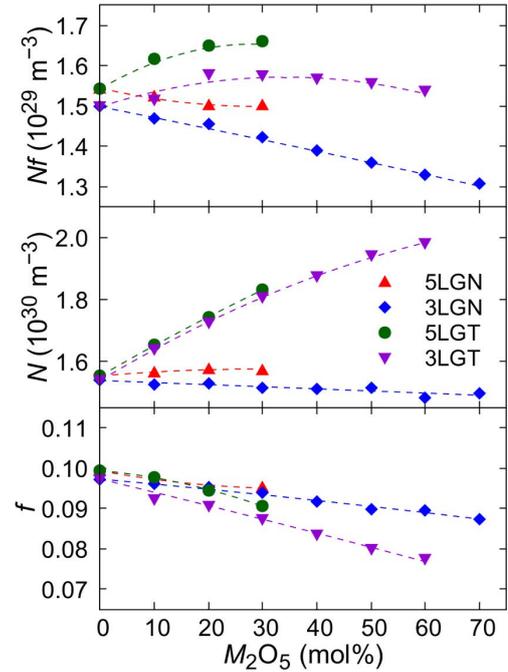


Fig. 8 LGN, LGT ガラスの Drude-Voigt パラメータ

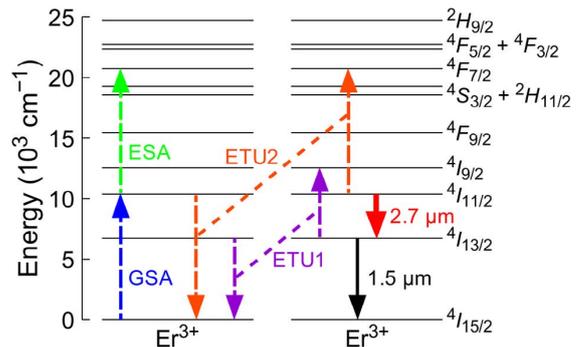


Fig. 9 Er³⁺のエネルギー準位図と発光機構

(3) 希土類賦活による発光特性

屈折率・分散や透過率など光学材料としての特性についてここまで述べた。一方La₂O₃-Ga₂O₃ガラスは、フォノンエネルギーが低く、ガラス中のOH基量が少なく、希土類を多量に含有している等の特徴から、希土類を発光中心として賦活することで優れた発光特性が期待される。今回は、La₂O₃-Ga₂O₃ガラスへEr³⁺を賦活した場合の赤外発光特性⁶⁾について述べる。

Fig. 9にEr³⁺のエネルギー準位図を示す。Er³⁺の⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2}遷移に伴う1.5 μm帯の発光は、特に光通信用途で研究報告が多いが、Er³⁺は⁴I_{11/2} → ⁴I_{13/2}遷移に伴う2.7 μm帯の発光も示すことが知られる。2.7 μm帯は水の吸収帯域と一致しているため、生体・医療分野を中心に潜在的な応用が数多く期待される。しかしEr³⁺の2.7 μm帯発光には主として以下の課題があり、多くの酸化物ガラスでは十分な効率が得られていない。

- ① ⁴I_{11/2}準位と直下の⁴I_{13/2}準位とのエネルギー差が小さく、多フォノン緩和損失による効率低下が生じやすい。

- ②失活要因となる OH 基の除去が一般に困難である。
- ③ ⁴I_{11/2} 準位の寿命が ⁴I_{13/2} 準位のそれよりも短く（自己終端型遷移）、反転分布形成が困難である。

既に述べているように、La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスは課題①②に対して有効な材料だといえる。一方、課題③に対しても以下の理由から当ガラスの有効性が予想される。⁴I_{11/2}-⁴I_{13/2} 準位間で反転分布形成を促進する手段として、材料中の Er³⁺ 濃度を高めることにより、エネルギー移動型アップコンバージョン (ETU) を発生させる方法が提案されている¹³⁾。この方法では、近接した Er³⁺ イオン間で生じる ⁴I_{13/2} 準位間の ETU により ⁴I_{13/2} 準位が非占有化され、同時に ⁴I_{9/2} 準位からの非輻射遷移を介して ⁴I_{11/2} 準位へエネルギー還元が生じるため (Fig. 9)、反転分布形成に有効であることが示されている。一般にガラスへ希土類イオンを多量に加えると結晶化や濃度消光を生じやすく、含有量は多くの場合数 mol% 程度が限界である。しかしガス浮遊熔解を適用した結果、yEr₂O₃-(50-y)La₂O₃-50Ga₂O₃ 系において、y=0~20 の範囲でガラスが得られることが分かった。ガラスの密度から求めた平均 Er³⁺ 濃度は、y=20 で 5.9×10²¹ cm⁻³ と非常に高いことを確認した。従って、Er₂O₃-La₂O₃-Ga₂O₃ 系ガラスでは Er³⁺ 濃度を高めることが容易であり、ETU の発生により ⁴I_{11/2}-⁴I_{13/2} 準位間の反転分布を促進できる可能性がある。

Fig. 10 に Er₂O₃-La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスにおける 1.5、2.7 μm 帯の発光スペクトルと相対発光強度を示す。1.5、2.7 μm 帯ともに明瞭な発光ピークを確認した。2.7 μm 帯

の発光強度は y=10 付近まで y に伴い上昇しており、高い Er³⁺ 濃度にも関わらず濃度消光の影響が小さいことがわかった。一方、1.5 μm 帯の発光強度は y=1 をピークに急激に低下した。この発光強度における Er³⁺ 濃度依存性の違いは、⁴I_{13/2}、⁴I_{11/2} 準位でそれぞれ生じる ETU で説明できる。まず y が小さい場合 (y<1) は Er³⁺ 間の距離は十分離れており、ETU はほとんど発生しない。y が上昇し Er³⁺ 間距離が近くなると、⁴I_{13/2} 準位間で ETU が発生して当準位が非占有化される。さらに y が上昇すると (y>10)、⁴I_{11/2} 準位間でも ETU が発生するため、2.7 μm 帯も消光すると考察される。このように Er₂O₃-La₂O₃-Ga₂O₃ ガラスでは、高 Er³⁺ 濃度で ⁴I_{13/2} 準位における ETU が発生していることを示しており、⁴I_{11/2}-⁴I_{13/2} 準位間における反転分布形成においても有効性があると考えられる。

4 まとめ

本研究では、ガス浮遊熔解法を適用して La₂O₃-Ga₂O₃ 系二成分ガラスを合成し、光学材料や発光材料としての可能性について検討した。このガラスは非常にシンプルな組成であるが、1.9 を超える高い屈折率や、広い波長帯域にわたる光透過性などの優れた光学特性を示した。また、酸化物ガラスとしてはフォノンエネルギーが小さく、イオン結合性が大きい等、通常の網目酸化物ベースのガラスとは大きく異なる特徴も確認した。

Nb₂O₅、Ta₂O₅ を第三成分として導入することで、既存の光学ガラスでは実現されていない高屈折率・高アッベ数領域に位置する新しい組成を見出した。単一振動子近似モデルによる解析を行い、Nb₂O₅ と Ta₂O₅ が振動子に与える影響が異なることを定量的に明らかにした。更に Er³⁺ を賦活することにより、優れた中赤外発光特性が実現できることを示した。以上のように、ガス浮遊法はガラスの組成探索において有用である。本研究で見出した新しい Ga₂O₃ 系ガラスは、今後の光学・発光材料の実用開発において基本的な組成になることが期待される。

5 謝辞

本研究を進めるにあたり、多大なるご助力・ご助言をいただきました東京大学生産技術研究所の井上博之教授、弘前大学理工学研究科の増野敦信准教授に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) A. Masuno, H. Inoue, J. Yu and Y. Arai: *J. Appl. Phys.*, **108** (2010) 063520.
- 2) H. Inoue, Y. Watanabe, A. Masuno, M. Kaneko and J. Yu: *Opt. Mater.*, **33** (2011) 1853-1857.
- 3) A. Masuno, H. Inoue, K. Yoshimoto and Y. Watanabe: *Opt.*

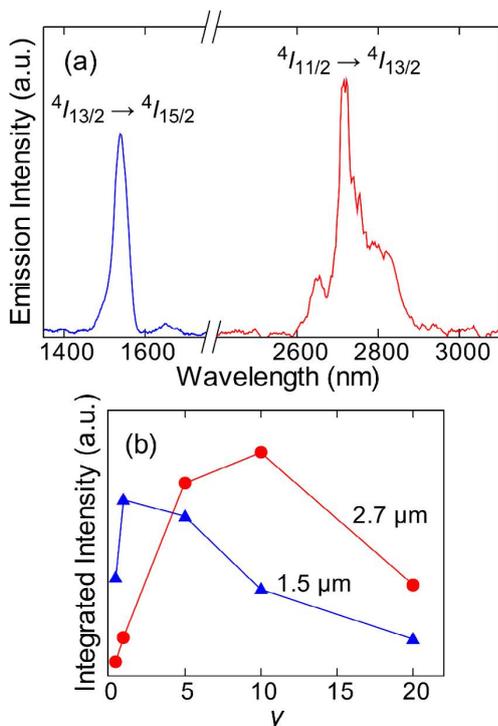


Fig. 10 (a) 10Er₂O₃-40La₂O₃-50Ga₂O₃ ガラスの発光スペクトル。(b) yEr₂O₃-(50-y)La₂O₃-50Ga₂O₃ ガラスにおける発光ピークの相対発光強度

- Mater. Express*, **4** (2014) 710–718. (doi: 10.1364/OME.4.000710).
- 4) K. Yoshimoto, A. Masuno, M. Ueda, H. Inoue, H. Yamamoto and T. Kawashima: *Sci. Rep.*, **7** (2017) 45600.
 - 5) K. Yoshimoto, A. Masuno, M. Ueda, H. Inoue, H. Yamamoto and T. Kawashima: *J. Am. Ceram. Soc.*, **101** (2018) 3328–3336.
 - 6) K. Yoshimoto, Y. Ezura, M. Ueda, A. Masuno and H. Inoue: *Adv. Opt. Mater.*, **6** (2018) 1701283.
 - 7) K. Fukumi and S. Sakka: *Phys. Chem. Glasses*, **29** (1988) 1–8.
 - 8) T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, R. Sato and V. Dimitrov: *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 2942–2950.
 - 9) V. Dimitrov and S. Sakka: *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) 1736–1740.
 - 10) V. Dimitrov and T. Komatsu: *J. Non-Cryst. Solids*, **249**, (1999) 160–179.
 - 11) 一般光学ガラスデータ. 光ガラス株式会社. 2019-04-01. <http://www.hikari-g.co.jp/products/catalog3.htm>
 - 12) S. Fujino, H. Takebe and K. Morinaga: *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (1995) 1179–1184.
 - 13) B. Srinivasan, E. Poppe, J. Tafoya and R. K. Jain: *Electron. Lett.*, **35** (1999) 1338–1340.